

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-222007

(43)Date of publication of application : 14.09.1988

(51)Int.Cl.

C01B 21/082

C09C 1/36

C09C 1/62

(21)Application number : 62-054202

(71)Applicant : MITSUBISHI METAL CORP

(22)Date of filing : 11.03.1987

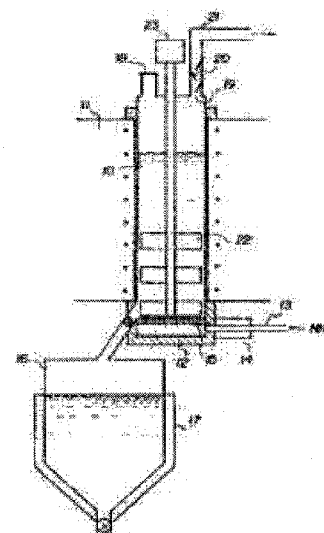
(72)Inventor : KATAI AKIRA
SAKAI YOICHI
YAJIMA KENJI

(54) PRODUCTION OF BLACK POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce black powder in high yield, by heating and reducing granular TiO₂ or titanium hydroxide having specific particle diameter in a NH₃ gas atmosphere.

CONSTITUTION: TiO₂ powder or titanium hydroxide powder having $\geq 4\text{m}^2/\text{g}$ specific surface area is kneaded with water or water containing a water-soluble organic binder (e.g. PVA), granulated and dried to give a raw material comprising granular TiO₂ or titanium hydroxide having 0.1W5mm particle diameter. Then the raw material is fed from a feed opening 18 to an upright cylindrical reactor 10 set in a furnace 11. On the other hand NH₃ gas is introduced through a preheating means 14, an introduction chamber 12 and a dispersing plate 15 to the reactor 10, the raw material is kept in a fluidized state, stirred by an agitator 23 reduced under heating at 700W950° C and stored in a receiver 16 equipped with a cooling means 17.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-222007

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月14日

C 01 B 21/082

Z-7508-4G

C 09 C 1/36

PAT

6770-4J

1/62

PBL

6770-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 黒色粉末の製造方法

⑯ 特 願 昭62-54202

⑰ 出 願 昭62(1987)3月11日

⑱ 発 明 者 片 井 彰 秋田県秋田市茨島3-1-18 三菱金属株式会社秋田製錬
所内

⑲ 発 明 者 坂 井 洋 一 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究
所内

⑳ 発 明 者 矢 島 健 児 秋田県秋田市茨島3-1-18 三菱金属株式会社秋田製錬
所内

㉑ 出 願 人 三菱金属株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 松井 政広 外1名

明細書

1. 発明の名称

黒色粉末の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 縦型円筒状の反応容器内部に二酸化チタンないし水酸化チタンからなる原料を装入し、該反応容器底部から気体分散板を通じてアンモニアガスを吹上げ同時に攪拌しながら該原料を流動状態に保持して加熱還元する方法において、上記二酸化チタンないし水酸化チタンの粉末を粒度0.1～5mm以下の果粒状に調整した後、反応容器に装入し、炉内の最高温度を700～950℃に維持して還元し、得られた黒色の酸化チタン果粒物を解砕することを特徴とする黒色粉末の製造方法。

(2) 比表面積4m²/g以上の二酸化チタン粉末ないし水酸化チタン粉末に、水または水溶性有機結合剤を含む水を添加混練して造粒し、上記粒度範囲の果粒状粒子にすることを特徴とする特許請求の範囲第1項の方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は黒色顔料として好適な黒色粉末の製造方法に関する。

[従来技術と問題点]

従来、黒色粉末は種々の原料からなるものが知られているが、なかでも酸化チタン系の黒色粉末は樹脂とのなじみが良く、また分散性、耐熱性、安全性に優れる利点を有しており、需要が増加している。

従来、酸化チタン系黒色粉末を製造する方法として、二酸化チタン粉末と金属チタン粉末との混合物を真空中で加熱還元する方法や、二酸化チタン粉末を水素ガスにより加熱還元する方法が試みられて来たが、何れの方法によっても加熱時に原料粒子が焼結して生成粒子が粗大、不均一になる問題を有しており、得られた黒色粉末は黒色顔料としては不適當である。そこで、上記従来方法に代え、アンモニアガスを用いて二酸化チタン粉末を還元する方法が開発されている。一般に二酸

化チタン粉末をアンモニアガスで還元するには、
 (a) ポートに装入した二酸化チタン粉末をアンモニア流と接触させる方法、(b) 二酸化チタンを回転炉内でアンモニア流と接触させる方法、などの方法が実施されていたが、これらの方法は何れもアンモニアガスが粉末層の内部に投入し難く反応効率が極めて低い問題があり、上記方法に代えて流動層を利用する方法が開発されている（例えば特公昭61-25414号）。該流動層を利用する方法の概略は、縦型円筒状の反応容器の底部を円錐状に下方に向かって傾斜させ、該底部に攪拌手段を設ける一方、該底部中央にアンモニアガスの導入口を設け、更に該底部付近を加熱する手段を設け、アンモニアガスの噴出により円錐状底部に装入した二酸化チタン粉末を流動状態に保持し、かつ攪拌手段により攪拌しながら加熱還元する。該方法は従来の方法に比べ反応効率が優れる利点を有しており実用性が高い。但し、比表面積 $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の微細な二酸化チタン粉末ないし水酸化チタン粉末を原料とする場合には導入されるアンモニア

3

本発明によれば、縦型円筒状の反応容器内部に二酸化チタンないし水酸化チタンからなる原料を装入し、該反応容器底部から気体分散板を通じてアンモニアガスを吹上げ同時に攪拌しながら該原料を流動状態に保持して加熱還元する方法において、上記二酸化チタンないし水酸化チタンの粉末を粒度 $0.1 \sim 5 \text{ mm}$ 以下の果粒状に調整した後、に反応容器に装入し炉内の最高温度を $700 \sim 950^\circ \text{C}$ に維持して還元し、得られた黒色の酸化チタン果粒物を解砕することを特徴とする黒色粉末の製造方法が提供される。

また、その好適な実施態様として、比表面積 $4 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の二酸化チタン粉末ないし水酸化チタン粉末に、水または水溶性有機結合剤を含む水を添加混練して造粒し、上記粒度範囲の果粒状粒子にする製造方法が提供される。

本発明においては、原料の二酸化チタンないし水酸化チタンの粉末を粒度 $0.1 \sim 5 \text{ mm}$ 以下の果粒状に調整したものを用いる。この場合、原料の二酸化チタンまたは水酸化チタンは比表面積 4

ガスにより反応系外に持ち去られる量が増加し、回収率が低下し、また反応の制御も難しい問題がある。

〔問題解決に係る知見〕

一般に、上記反応系においては反応炉に装入される原料粉末が大き過ぎると未反応部分を生じ、また微細粉末が得られない等の理由から出来るだけ微細な粉末を用いている。ところが、本発明者等は、加熱時の焼結による粗粒化を防止するには、むしろ予め原料粉を或程度果粒化したほうが好ましいことを見出し、また果粒化すれば反応効率や反応制御の点から有利であることを見出した。

本発明者等は、上記知見に基き二酸化チタン粉末のアンモニアガスによる上記加熱還元反応において、原料粉末の最適な粒度範囲を追求し、粒度を $0.1 \sim 5 \text{ mm}$ 以下の果粒状に調整することにより反応効率および原料の回収率が格段に向上しかつ反応装置が簡略化されることを確認した。

〔発明の構成〕

4

m^2 / g 以上の粉末を用いるのが良い。該原料粉末が $4 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であると果粒状にした場合に強度が小さく、加熱還元時に崩壊し粉化し易い。原料粉末を果粒状にするには、該粉末に水または水溶性有機結合剤を含む水を添加して混練し、造粒後、乾燥すれば良い。二酸化チタン粉末に水を添加して混練し乾燥するとケーキ状になり、これを解砕し篩分けして上記粒度に調整しても良い。水溶性有機結合剤としてはポリビニルアルコールやポリビニルメチルエーテル等の樹脂組成物を用いることができる。上記果粒の粒度が 0.1 mm 未満であると反応容器に装入してアンモニアガスに接触させた際、系外へキャリーオーバーされる量が多くなり、収率の低下を招く。また果粒が 5 mm を越えると果粒内部への反応が進行し難く、未反応物が残留する虞がある。

次に、本発明方法の実施に最適な装置構成例を図に示す。

図示するように該装置は、縦型円筒状の反応容器10を有し該反応容器10は加熱炉11に設置されて

5

6

いる。反応容器底部にはアンモニアガスの導入室12が形成されており、該導入室12にアンモニアガスの導入路13が接続している。該導入路13には予熱手段14が付設されている。また該導入室12と上記反応容器10の内部はガス分散板15によって仕切られており、アンモニアガスは該分散板15を通じて反応容器内部に吹上げられる。該導入室12の側方には生成物を回収するための受器16が設けられており、該受器16には冷却手段17が設けられている。一方、反応容器10の頂部には原料の装入口18および排気口19が設けられており、排気口19には邪魔板20を具えた排気路21が接続している。また反応容器10の内部には分散板15の上方近傍に回転羽22を具えた攪拌機23が設けられている。

果粒上に粒度調整された原料は装入口18から反応容器内部に投入され、一方、アンモニアガスは予熱手段14を経て導入室12に供給され、分散板15を通じて反応容器内部に均一に分散され果粒状の原料を吹上げる。反応容器内部に導入されたアンモニアガスによって果粒状の原料粉末は流動状態

7

転軸を中空とし内部に温度計を設置することにより測温できる。加熱温度はアンモニアガスの流量、原料の装入量等により上記範囲内で適宜調整され、これは上記加熱炉11および予熱手段14により容易に制御できる。アンモニアガスの予熱は高温でアンモニアガスが分解を起さず反応効率を低下させない温度であればよく、具体的には600℃以下であればよい。

尚、上記反応温度に耐えるよう装置は高温部が窒化され難い材料を用いるのが好ましい。

還元反応終了後は攪拌機23を回転させながら生成粒子を冷却した受器16に貯留し、再び、原料を装入して還元反応を実施する。

上記加熱還元反応により果粒状の酸化チタン粒子が得られるが、本発明の上記加熱還元反応は比較的低温であるので該粒子は内部が焼結しておらず、容易に元の微粉末に解砕することが出来る。この点、二酸化チタン粉末を水素還元する方法においては加熱温度が950℃以上と高く、原料粉末が焼結するので、本発明のような粒度調整を

に保持され、更に攪拌機23により均一に攪拌される。このとき原料は果粒状であるのでアンモニアガスによってキャリアオーバーされ難く、反応効率および回収率が向上する。更に反応の制御が容易になる。一般的には原料粉末が微細である程、反応速度が向上するが、微細に過ぎる場合には導入されるガスによりキャリアオーバーを生じる虞れがあるためガス流量を制限しなければならず、反応速度には限界がある。本発明においては原料粉末を果粒状に調整するので原料粉末のキャリアオーバーを生じ難く、比較的多量のアンモニアガスを導入出来るので反応速度も向上する。尚、攪拌は2～3回転/分以上であればよく、断続的に行なってもよい。

反応容器10は加熱炉11により、流動層内部の最高温度が700～950℃、好ましくは750～900℃に加熱される。上記温度が700℃未満であると反応が進行し難く原料が黒色化せず、また950℃を越えると、果粒物が焼結し、しかも茶褐色となりやすい。尚、反応容器内部の温度は攪拌機23の回

8

行なうことが出来ない。

また果粒状の酸化チタン粒子は粒子内部まで均一に還元されており、元の原料粉末の粒度に解砕しても均一な酸化チタン粉末を得ることが出来る。解砕は乾式法によるハンマーミル、ジェットミルまたは湿式法によるボールミル、サンドミルによる方法を適用できる。

〔発明の効果〕

本発明の製造方法によれば、微細な二酸化チタン粉末や水酸化チタン粉末を用いる場合にも高い回収率で酸化チタンの黒色粉末を製造することが出来る。

本発明の製造方法は原料のキャリアオーバーによる損失が少なく、比較的多量のアンモニアガスを導入できるので反応速度も向上する。因に、従来はアンモニアガスの流量が炉内線速度3cm/sec以上であると原料の再装入が困難となったが、本発明においてはアンモニアガスの流量を炉内線速度6～8cm/secに高めることができる。このように本発明の方法は原料の損失が少なく、反応の制

御が容易であり、また反応効率が良いので工業的規模での実施に適する。

また本発明の方法によれば、流動層を利用する従来の方法では用いられなかったオルトチタン酸やメタチタン酸等の水酸化チタンをも原料として用いることができる。これらは二酸化チタン粉末より安価であることから製造コストの低減を図るうえで有利である。またこれら水酸化チタンは、通常用いられる二酸化チタン粉末より微細であり、従来より微細な酸化チタンの製造が可能である。

更に、本発明の実施装置は、果粒状の原料を用いるため、従来の粉末原料を用いる装置に比べ、アンモニアガスの供給系および排気系を大幅に簡略化できる。具体的には、従来はアンモニアガスの導入管の冷却手段を付設して熱分解を抑えているが、このような冷却手段が不要となる。また炉外へキャリーオーバーした粉末を回収するための機構が不要となる。また分散板が加熱炉の外部に設置されるので保守等が容易である。

11

入し、実施例1と同様の条件で還元し、生成物を水を用いてサンドミルにより湿式解砕後、汙別乾燥し、更にハンマーミルおよびジットミルにより解砕して、比表面積 $32\text{ m}^2/\text{g}$ 、L値9の紫黒色の粉末を得た。

[比較例1]

実施例1の二酸化チタン果粒を用い、炉内温度を 550°C に保持し、その他は実施例1と同一条件で還元反応を行なった。得られた粉末は白みがあった青灰色となり黒色粉末を得ることはできなかった。

[比較例2]

実施例1の二酸化チタン粉末を果粒化せずに用い、従来の装置(特開昭60-51616)により第1表に示す条件で還元反応を実施した。得られた粉末の特性は第1表に示すように略本発明の粉末と共通するが収量は $1/2$ 以下であり、大幅に低下している。これは、アンモニアガスを炉内線速度 6 cm/sec で導入しているためキャリーオーバーされた原料粉を再装入することが困難であることに起因

[実施例1]

上記反応装置(容器内径 30 cm 、高さ 80 cm)を用い、比表面積 $40\text{ m}^2/\text{g}$ の二酸化チタン粉末をPVA 0.3%水溶液で混練し、乾燥させて粒径 1 mm 以上 4 mm 以下の果粒としたものを 15 Kg 装入し、炉内線速度 6 cm/sec の割合でアンモニアガスを導入し、 15 rpm で回転させながら流動層の最高温度を 750°C に制御して8時間加熱還元した。反応後、 12.3 Kg の黒色果粒物を回収した。該果粒物を水を用いボールミルで湿式解砕後、汉別乾燥したものをハンマーミルにより粉砕し、比表面積 $28\text{ m}^2/\text{g}$ 、L値10の青黒色粉末を得た。

[実施例2、3]

実施例1の二酸化チタン果粒を用い、同一の反応装置により、還元条件を変えて黒色粉末を製造した。尚、還元後の解砕工程も同一である。還元条件と生成物の特性を第1表に示す。

[実施例4]

水酸化チタンスラリーを水洗し、汉別乾燥させ、 2 mm 以上 4 mm 以下の果粒としたものを 15 Kg 装

12

する。

実施例	要 元 条 件						特 性			
	原料	装入量 Kg	炉内最高温度 ℃	時間 hr	攪拌 r.p.m.	NH ₃ 炉内線速度 cm/sec	収量 Kg	色調	黒色度(L値)	比表面積 m ² /g
1	二酸化チタン 1 ~ 4 μ m 顆粒	15	750	8	10	6	12.3	青黒	11	28
2	二酸化チタン 1 ~ 4 μ m 顆粒	15	900	8	15	6	12.1	茶黒	12	22
3	二酸化チタン 1 ~ 4 μ m 顆粒	15	800	10	10	8	11.5	紫黒	9	29
4	水酸化チタン 2 ~ 4 μ m 顆粒	15	750	8	10	6	12.0	紫黒	9	32
比較例										
1	二酸化チタン 1 ~ 4 μ m 顆粒	15	550	8	10	6	13.8	青灰色	35	34
2	二酸化チタン 粉末	15	750	8	10	6	5.3	青黒	11	27

4. 図面の簡単な説明

図は本発明の方法を実施するための好適な装置構成の一例を示す概略図である。

図面中、10-反応容器、 11-加熱炉、
12-導入室、 13-アンモニアガス導入路
15-分散板、 16-受器、
23-攪拌機。

特許出願人 三菱金属株式会社
代理人 弁理士 松井政広 他1名

